

PTO 2002-0448

CY=EP DATE=19951108 KIND=A1
0680984

ISOCYANATES MASKED BY MEANS OF HYDROXYAROMATIC COMPOUNDS
[Isocyanates masqués au moyen de composés hydroxyaromatiques]

Pierre Ardaud et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. November 2001

Translated by: Diplomatic Language Services, Inc.



PUBLICATION COUNTRY	(19): EP
DOCUMENT NUMBER	(11): 0680984
DOCUMENT KIND	(12): A1 (13): PUBLISHED APPLICATION
PUBLICATION DATE	(43): 19951108
PUBLICATION DATE	(45):
APPLICATION NUMBER	(21): 95400934.6
APPLICATION DATE	(22): 19950426
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51): C08G 18/80
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):
PRIORITY COUNTRY	(33): FR
PRIORITY NUMBER	(31): 9405436
PRIORITY DATE	(32): 19940504
INVENTOR	(72): ARDAUD, PIERRE; BERNARD, JEAN-MARIE
APPLICANT	(71): RHONE-POULENC CHIMIE
TITLE	(54): ISOCYANATES MASKED BY MEANS OF HYDROXYAROMATIC COMPOUNDS
FOREIGN TITLE	[54A]: ISOCYANATES MASQUÉS AU MOYEN DE COMPOSÉS HYDROXYAROMATIQUES

10

The present invention has as its subject a new family of masked isocyanates. It more particularly concerns isocyanates that are masked by means of hydroxyaromatic derivatives, and their use in coating by means of powders.

For reasons linked to environmental protection and work security, the elimination of the use of solvents is sought more and more in coating techniques, particularly in painting.

In this context, coating techniques by means of powders are being developed more and more.

Masked isocyanates are starting to be used, but their use is limited by the small number of compounds that respond to the chemical demands of powders.

A first difficulty rests in the difficulty of finding isocyanates or mixtures of masked isocyanates that remain in powder form under typical storage conditions, conditions which may vary greatly from one location to another. This implies that these compounds have a fusion and/or vitreous transition (T_g) point that is relatively high.

The subjects of the present study do not always have a clear fusion point. Also, in this case, an apparent fusion point is determined either by a kofler bank or with the help of a so-called "capillary" method (for example, a fusion point called "de büchi").

A vitreous transition point may be measured by differential thermic analysis techniques (ATD).

It is also necessary that these compounds have vitreous transition

*Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

10

points and fusion points that are sufficiently low so that they may react in the conditions found in powders.

Moreover, it is necessary that the compounds that stem from reticulation reactions not be deleterious to the health of humans or animals, or to the environment.

This is why one of the goals of the present invention is to supply a new family of blocked isocyanates that respond to the constraints set forth above.

Another goal of the present invention is to supply compositions that are useable for coating by means of powders and that contain blocked isocyanates.

Another goal of the present invention is to supply a process for synthesizing isocyanates within the constraints set forth above.

Another goal of the present invention is to supply a process for using masked isocyanates in accordance with the present invention within the constraints set forth above.

In accordance with the present invention, these goals are attained by means of pure or mixed masked isocyanates that stem from the condensation of a hydroxylated aromatic derivative on the nucleus and carrying a function chosen from among the nitrile functions, and preferably the carbonyls with an isocyanate.

It is advisable to choose from among the members of this family those for which it is possible to determine an apparent fusion point, this measure being carried out at ambient temperature (20°C). This fusion point must be equal to at least 30°C (a significant figure), and favorably 50°C.

10

It is desirable for the products to not form clumps; thus, compounds are chosen that are crushed and are stored at ambient temperature and that have a similar grain size after a 24-hour interval.

The clumping character generally is little or [illegible] at the vitreous transition point (T_g); thus, the preferred compounds are those that display a vitreous transition point (T_g) that is at least equal to 10°C (two significant figures), favorably 20°C (one significant figure, and preferably two), and preferably 30°C (two significant figures).

The choice of alkyls may be considerable, particularly for the alkyl hydroxybenzoates, and more specifically for the para. Thus, the esters with a linear alkyl portion and with more than two carbon atoms are either of an insufficiently elevated fusion point or are smooth flowing by crystallizing only after a long duration of a week to several months, which makes them difficult to use and thus not preferred. Thus, the n-propyl and n-butyl esters, and more generally the n-alkyls, are difficult to use. Moreover, the long chains are also to be avoided for similar reasons, particularly those with a carbon number of greater than 6.

Ethyl is an intermediate case and renders acceptable results (but only when its starting product content is slightly less than 2 and preferably at 1% of the total (mass)), but not great results. Isopropyl and especially methyl are preferred.

The nitrile functions and preferably the carbonyl functions may be linked to the nucleus either by a simple bond or through the intermediary of a link that may be a chalcogen, azote, or phosphor with a hydrogen or substituent or possibly a substituted methylene.

100

Taking into account the fact that the electron-withdrawing effect diminishes or disappears through the insertion of a link between the electron-withdrawing group and the nucleus, the direct bond between the nucleus and the electron-withdrawing group is preferred, at least if there is not already an electron-withdrawing group on the nucleus, or at least if it is not naturally poor in electrons (for example, a six-link heterocycle).

The chalcogen links or the unique hydrogen carrier or--and in small measure--methyl are preferred; base element links of the second line /3 (the oxygen line) of the periodic table of elements are preferred.

In accordance with the present invention, the pure or mixed masked isocyanate stems from a polyisocyanate, that is to say, one that has at least two isocyanate functions, favorably more than two (with possibly fractional values, since in general it is necessary to mix more or less condensed oligomers), that itself most often stems from a precondensation or a prepolymerization of a diisocyanate.

[or elementary, that is to say that the isocyanate functions have not undergone condensations with themselves (in the case of the biuret or polymerizations(s) (in the case of the dimer or the trimers, particularly that of the isocyanide cycle)] [sic]. As for elementary isocyanates, it is possible to cite those that are formed by hydrocarbonated skeletons with at least two isocyanate functions; the skeleton is often an arylene radical, an alkylene radical (consisting of aralkylene) such as the polymethylenes (in general and preferably hexamethylene), or that of IPDI. Although it might go without saying, it might be mentioned that the skeletons may be alkyl(s) for certain ends

10

and aryl(s) for others; the atomic mass of these elementary isocyanates is favorably less than 300, and preferably 200 (a significant figure).

In a general way, the average molecular masses of the prepolymers or precondensates above are at least equal to 2000 (a significant figure), and more commonly 1000 (a significant figure preferably to a level of two).

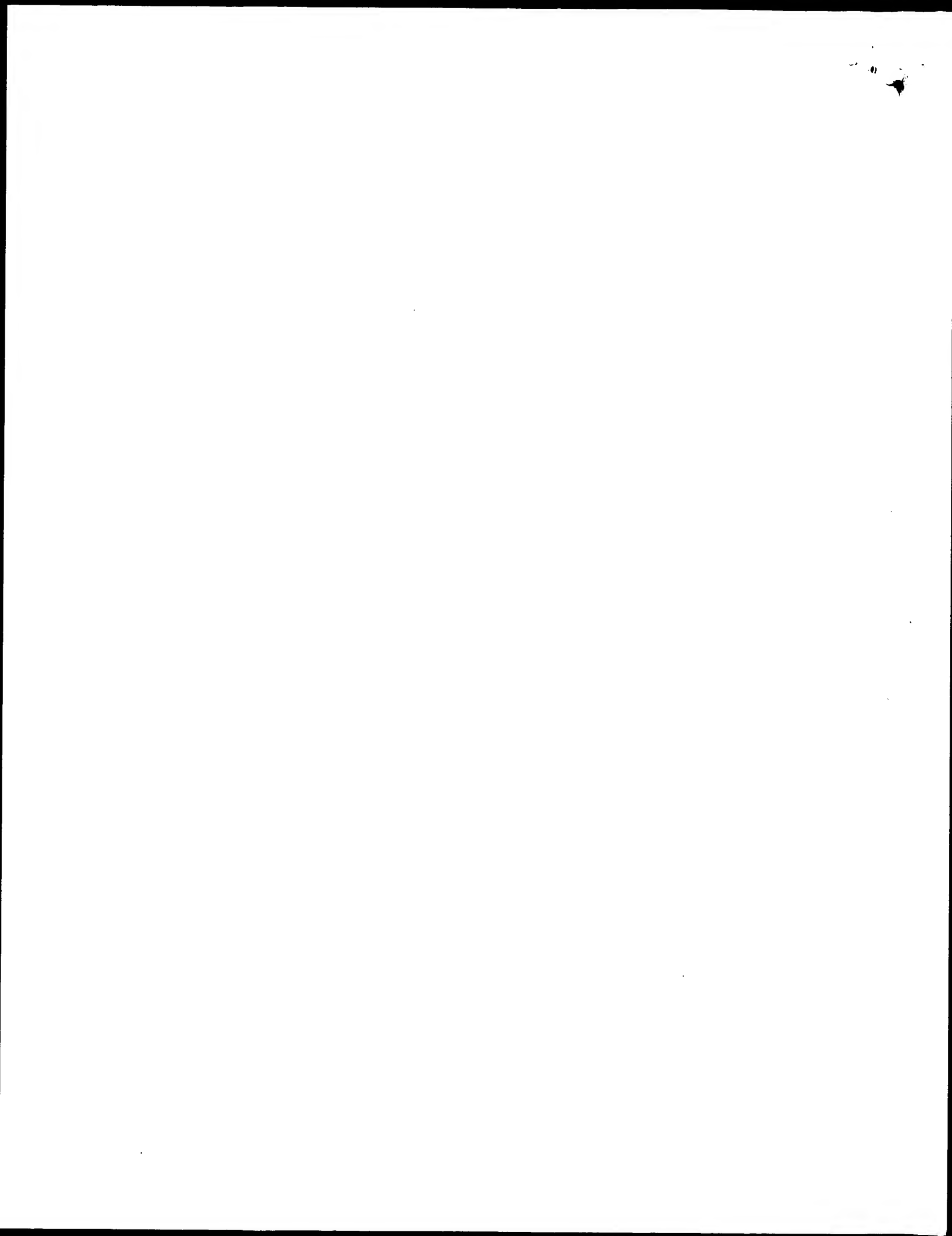
Thus, among the polyisocyanates used for the invention, it is possible to cite those of the biuret type and those where the di- or trimerization led to cycles with four, five, or six links. Among the six cycles, it is possible to cite the isocyanide cycles stemming from a homo- or heterotrimerization of various single diisocyanates, with (an)other isocyanate(s) [mono-, di-, or polyisocyanates(s)] or with carbonic gas (or carbon dioxide); in this case, an azote of the isocyanide cycle is replaced with an oxygen.

The preferred polyisocyanates are those that display at least one aliphatic isocyanate function; in other words, at least one masked isocyanate function in accordance with the invention is linked to the skeleton through the intermediary of a type sp^3 carbon that favorably carries one hydrogen atom and preferably two.

The hydroxylated aromatic derivative on the nucleus that serves to mask the isocyanate function is favorably chosen from among those of formula (I):



Ar is an aromatic remainder on which n substituents of R are grafted, m polar functions of Z chosen from among the nitriles and the carbonyl groupings, and p hydroxylated functions.



n, m, and p are chosen from among the positive whole numbers and 0.

The values of n, m, and p are such that the sum $n + m + p$ is at most equal to the number of substitutable vertices; favorably, p is at most equal to 2; preferably, it is equal to 1.

Favorably, m is at most equal to 2; preferably, it is equal to 1.

Favorably, n is at most equal to 3 and preferably chosen from among 0, 1, and 2; more preferably, it is equal to 0.

R represents substituents that are unimportant to the masking reaction and in general correspond to hydrocarbonated chains, most often alkyl chains in the etymological sense of the term, namely an alcohol from which its hydroxyl function was removed.

Two vicinal substituents R may be linked to each other in order to form a cycle, which may be aromatic, for example.

Z is favorably chosen from among the groupings that display a carbonyl function. Among these functions, it is advisable to cite the alkoxy carbonyl functions (or in other words, the ester functions), the amide function, the ketone function with the preferred condition that it does not possess hydrogen acid (in other words, the function preferably does not carry hydrogen, or if it does, the corresponding pK_a is at least equal to around 20 (a significant figure of two, preferably), and more preferably at least equal to around 25) in a of the carbonyl function (ester, ketone, or amide), thus, the preferred amides (including lactam, and even urea) are favorably substituted preferably sufficiently such that there is no hydrogen on the azote of the amide function or in such a way that there is no reactive hydrogen.

Y is chosen from among the favorable divalent groupings -O-, -S-,



NR'-, and -CR'R"-, with R' and R" being chosen from among the hydrocarbonated radicals, favorably alkyl, with 1 to 6 carbon atoms, favorably from 1 to 4, preferably methyl, and more preferably hydrogen, and Y preferably represents a simple link.

It is preferable that the polar function(s) Z (chosen in general from among the nitrile function and/or the carbonyl functions) are not vicinal of the Z group, as, for example, in salicylic acid.

The Ar aromatic remainder consists of one or more nuclei that favorably are condensed hetero- or homocyclics. It is preferable that Ar does not consist of more than two nuclei, and preferably not more than one nucleus.

The aromatic remainder Ar may consist of one or more hetero- or homocyclic nuclei, most often homocyclic nuclei due to their ease. However, it is advisable to underline the interest in six-link heterocycles that display a release temperature that is much lower to that of corresponding homocycles. It is desirable that the total number of carbons of the hydroxylated aromatic derivative on the nucleus be at most equal to 20, and preferably 10 (a significant figure).

/4

This is favorably a six-link nucleus, the chains consisting of carbon or azote with the number of necessary substituents for the valence of these atoms.

Among the acids where the derivatives give the most satisfying results, it is advisable to cite the acids grafted on the benzene nucleus. Thus, the metahydroxy- or parahydroxybenzoic acids and especially their esters give good results.

As has already been mentioned, in accordance with the present

invention, it is preferable that the fusion point of the compound or mixture of compounds obtained have an apparent fusion point that is at least equal to 30°C, and preferably 50°C.

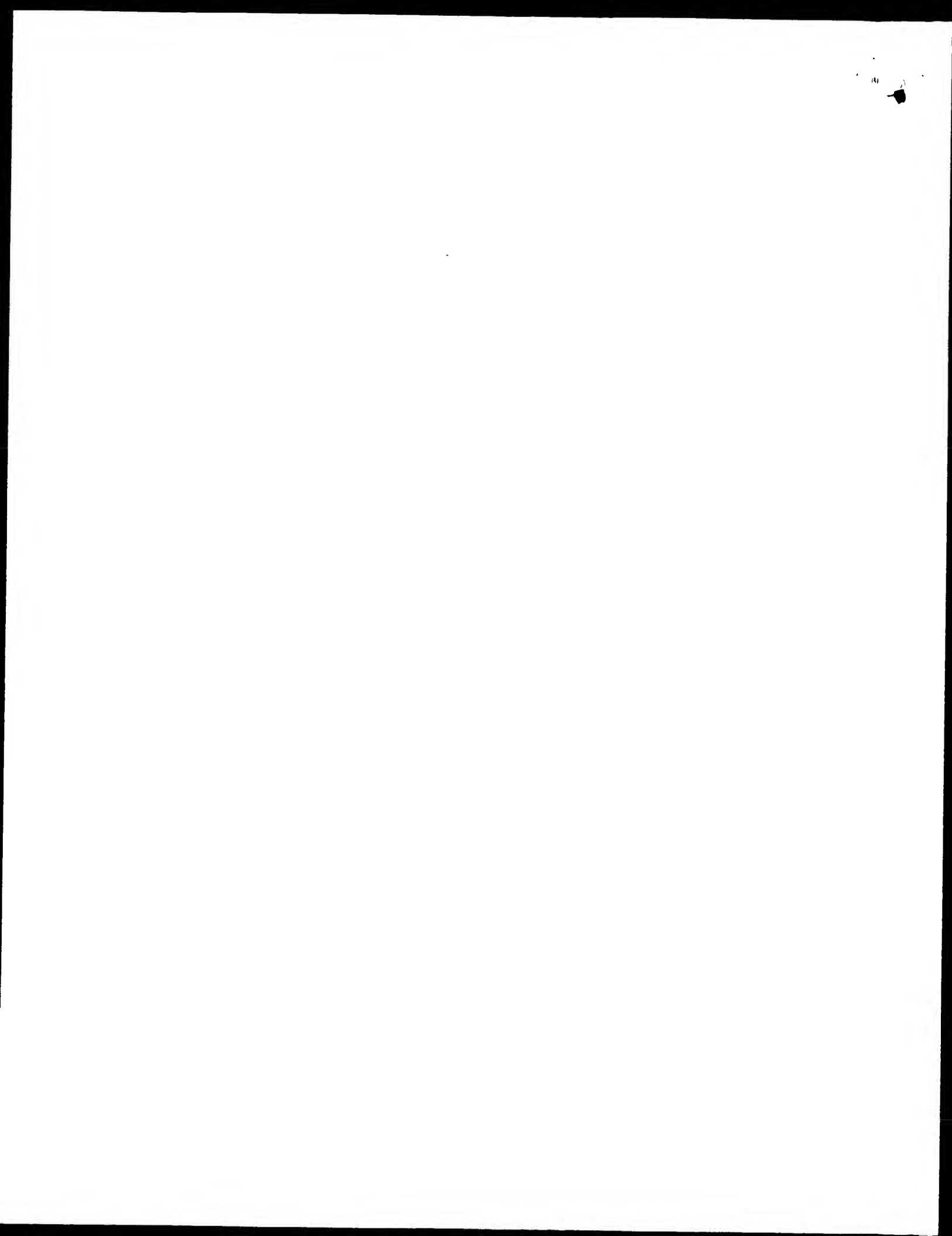
It is also preferable that the vitreous transition temperature be at least equal to 20°C, and favorably 40°C.

It is preferable to choose the compounds in accordance with the present invention in such a way that they completely react with a primary alcohol at 250°C in less than half an hour. The reaction is considered to be complete if it reaches 90% or more.

The isocyanates for which the invention is most interesting are those where the azote atom is linked to an sp^3 hybridization carbon, and more particularly to the aliphatic isocyanates, and particularly to the diisocyanate polymethylenes and their different condensation derivatives (biuret, etc.) and of di- and "trimerization." In accordance with the present invention, it is desirable and sometimes necessary that the percentage of free residual isocyanate function be at most equal to 5%, favorably 3%, and preferably 1%. The highest fusion or vitreous transition points are obtained with percentages not exceeding 0.5%. The hydroxylated aromatic derivative contents on the nucleus favorably are also weak; that is to say, at most equal to 5%, favorably 3%, and preferably 1%.

As was mentioned at the beginning of this description, the present invention is also aimed at powder compositions that consist of a masked polyisocyanate or a mixture of masked polyisocyanates in accordance with the present invention.

In the present description, the granulometric characteristics are



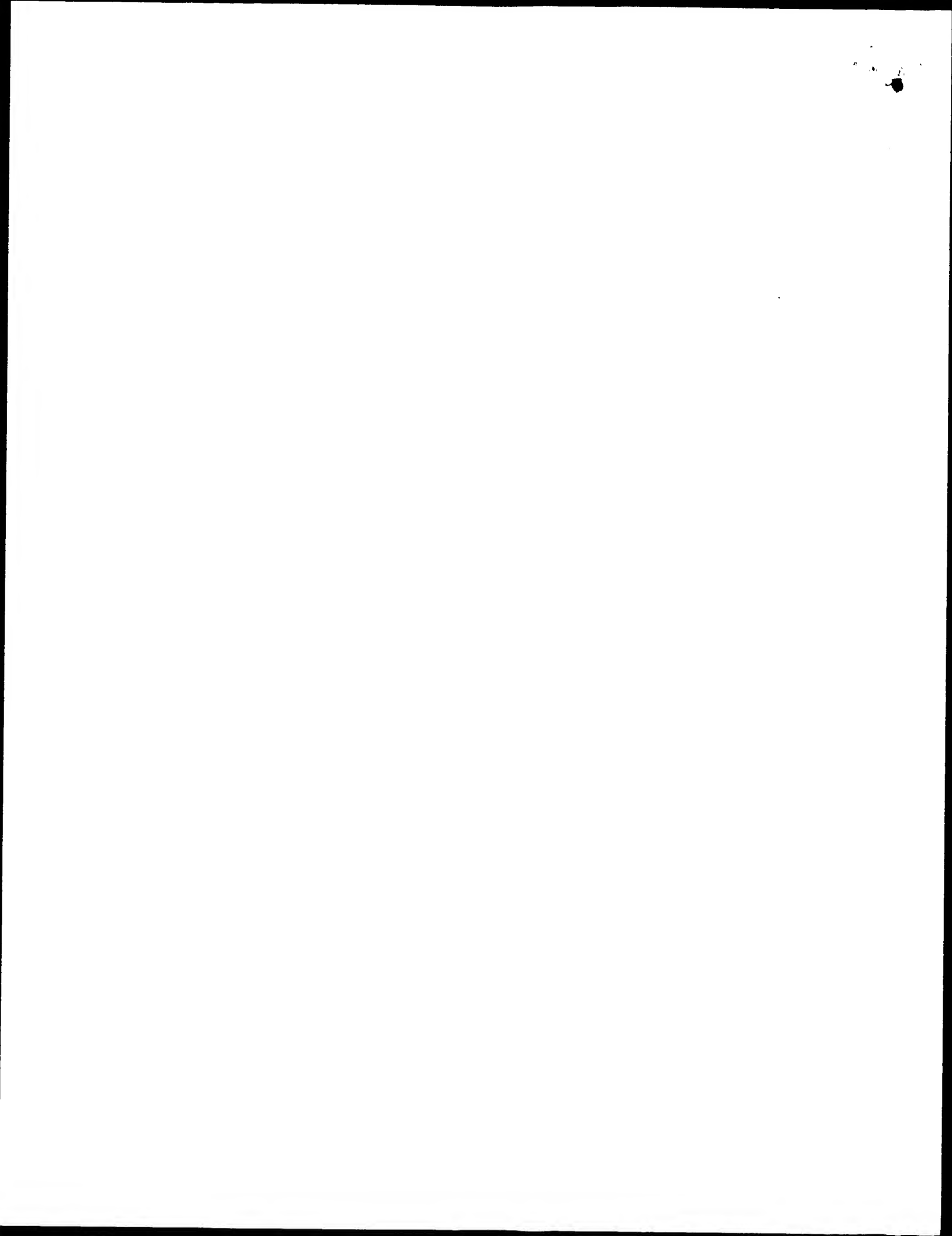
often referenced with type d_n notations, where n is a number from 1 to 99; this notation is well-known in various technical areas but is a little rarer in chemistry; it may also be useful to recall what it signifies. This notation represents the size of the particle such that $n\%$ (by weight, or more exactly by mass, when the weight is not a material quantity but rather a force) of the particles are less than or equal to this said size.

In the powder compositions in accordance with this implementation, the masked isocyanates in accordance with the present invention favorably consist of a population (that is favorably distinct from that of the co-reacting agents) of particles where the d_{90} is at most equal to 200 microns, favorably 100 microns, and preferably 50 microns. This particle population has a d_{10} that is equal to at least 1 micron, favorably 5 microns, and preferably 10 microns.

The powder compositions favorably consist of at least a polyol (at least a diol), or in certain cases polyamines. It is also possible to have polyfunctional compounds that display at least two functions chosen from among the amine or -ol (phenol or preferably alcohol) functions. Moreover, the compounds above may display other functions (for example, an acid function such as a carboxylic or sulfonic function) under the condition that these functions do not impede condensation or reticulation.

These polyols or polyamines themselves also form powders and respond to the same fusion and vitreous transition temperature point constraints as those referred to in the preceding.

It is preferable that the fusion point of the compositions in



accordance with the present invention display a fusion point equal to at least 50°C; it is even desirable that the softening temperature be such that the powder does not [illegible] at a temperature of at least 50°C.

It is also preferable that their vitreous transition temperature be at least equal to 40°C.

The powder compositions also favorably consist of at least one catalyst, in general and preferably catalysts that are tin or zinc at base.

If necessary, they consist of typical material additives, such as fillers, pigments (TiO₂...), additives that improve physical properties (surface tension, resistance to aging or light, ease of implementation...).

In accordance with the present invention, a synthesis process consists of placing the hydroxyaromatic compound in contact with a free or partially free isocyanate solvent; that is to say, a compound of the phenolic type. When the compounds in accordance with the present invention and their precursors are stable in the conditions that follow, it is possible to carry out the synthesis without a solvent but /5 in a molten state. The final product is then chilled, for example, by fabricating flakes, which may be obtained by occasional sudden chilling by pouring the reaction mixture on a cold wall. The flakes obtained may be crushed.

In order to obtain valid (that is to say, weak) percentages of residual free isocyanate function, it is important to introduce the hydroxylated aromatic derivative on the nucleus in a quantity that is very close to the stoichiometry.

10

It is preferable to have a slight stoichiometric excess (from 0.5 to 2%, and preferably at most 1%).

It is also preferable to add an isocyanate condensation catalyst on the -ol functions; these condensation catalysts are often at base tin or tertiary amine.

The final condensation temperature is favorably at most equal to 100°C (preferably a significant figure of two), preferably 80°C, and favorably at least equal to 50°C, preferably 60°C. In fact, if it is overheated, the percentage of free isocyanate is at risk of being too high.

When there is a solvent, it is preferably chosen in such a way as to be sufficiently polar to dissolve at least 50, preferably at least 100, and more preferably at least 200 g per liter of initial isocyanate.

Once the reaction ends, it is advisable to precipitate the final product either in accordance with a traditional crystallization technique or more favorably by adding a precipitating compound that is sufficiently weakly polar so as to effect precipitation without crystallization necessarily occurring.

The precipitating compound is obviously a volatile compound and most often mixed compounds of petroleum ether, heptane, or hexane light hydrocarbons. Light alcohol ethers (that is to say, alcohols consisting of at most 6 carbon atoms and preferably 4) may also be used singly or mixed.

Generally, alkane or alkene compounds are used where the number of carbon atoms is less than 20 and greater than 4.

The nonlimiting examples that follow illustrate the invention.

Example 1

Synthesis of the blocked Tolonate HDT methyl-p-hydroxybenzoate:

In a 500 ml reactor, load:

- diisocyanate hexamethylene trimer sold under the name Tolonate HDT® = 54.2 g (NCO index = 22.1%)
- Solvesso 100® = 25 g.

Under agitation and at ambient temperature, add over several courses:

- methyl-p-hydroxybenzoate = 47.6 g (0.31 mole).

The reacting mass is heated to 60°C and maintained at this temperature until the NCO functions disappear.

After chilling, the desired product (blocked polyisocyanate) precipitates. It is reduced to a powder and washed by means of n-hexane.

- n-hexane = 41.2 g

The reaction mass is filtered, the solid obtained is washed by several parts of hexane, and the result is then crushed and again dried.

- mass obtained = 95.7 g
- fusion point = 85°C

RMN noted 3 peaks at:

7.8 ppm (hydrogen carried by the carbamate azote)

7.9 ppm (aromatic hydrogen in ortho of the carbamic ester function)

7.10 ppm (aromatic hydrogen in ortho of the carbonyl function)

Example 2

Varnish formulation of the preceding product:

The intermediary product obtained (I) is formulated as follows:

- I = 6.0 g
- Desmophen 690® = 14.0 g (% OH = 2%)

NCO/OH ratio = 1

The mixture of the two powders is crushed until a perfectly homogenous mixture is obtained with a granulometry of less than 50 μm .

A fraction of this powder is applied on a layer of 300 μm thickness on a steel plate and treated thermally at different temperatures for 30 to 60 minutes. /6

COOKING	30 minutes		60 minutes	
	Test Solvent (2)	Heat Severity (1)	Test Solvent (2)	Heat Severity (1)
130°C	D	M	D	M
160°C	D	M	D	M
190°C	D	M	I	VG
200°C	I	VG	I	VG

The film obtained is described by its severity and its resistance to the solvent:

(1) VG = Very good; M = Mediocre

(2) Deposit of a drop of methyl ethyl ketone and observation of the film's deterioration:

D = the film degraded through the action of the solvent

I = the film is intact after the action of the solvent

Operation Mode:

2

Example 3

Introduce the following products in a reactor:

- Tolonate HDT®: 100 g (0.529 mole NCO)

Add:

- methyl-p-hydroxybenzoate: 81.3 g (0.529 mole)

Heat under agitation until the fusion of the blocking agent is obtained at around 85°C; at around 100°C, the medium is completely clear and colorless.

Heat to 120°C and maintain this temperature for 1 h.

After chilling, the product is in the form of a slightly sticky hard gum.

Tg = 8°C

The content of free NCO function to the dibutylamine is determined to be around 10%.

Example 4

Introduce the following products in a reactor:

- Tolonate HDT®: 100 g (0.529 mole NCO)

Add:

- methyl-p-hydroxybenzoate: 81.3 g (0.529 mole)
- triethylamine (TEA): 0.2 g

/7

Heat under agitation until the fusion of the blocking agent is obtained at around 85°C; at around 100°C, the medium is completely clear and colorless.

After maintaining this at 100°C, the content of free NCO functions to the dibutylamine is determined.

1 h at 100°C:	free NCO =	6.2%
2 h at 100°C:	NCO	5.6%
5 h at 100°C:	NCO	5.6%

Example 5

Introduce the following products in a reactor:

- Tolonate HDT®: 100 g (0.529 mole NCO)

Add:

- methyl-p-hydroxybenzoate: 81.3 g (0.529 mole)
- triethylamine (TEA): 0.2 g

Heat under agitation until the fusion of the blocking agent is obtained at around 85°C; at around 100°C, the medium is completely clear and colorless.

The reaction mass is then progressively chilled to 60°C and then maintained at this temperature.

The content of free NCO functions to the dibutylamine is measured.

30 min at 60°C:	free NCO =	3.1%
1 h at 60°C:	NCO	2.6%
4 h at 60°C:	NCO	2.6%

Example 6

Introduce the following products in a reactor:

- Tolonate HDT®: 100 g (0.529 mole NCO)

Add:

- methyl-p-hydroxybenzoate: 81.3 g (0.529 mole)
- triethylamine (TEA): 0.5 g

Heat under agitation until the fusion of the blocking agent is obtained at around 85°C; at around 100°C, the medium is completely clear and colorless.

The reaction mass is then progressively chilled to 60°C and then maintained at this temperature.

The content of free NCO functions to the dibutylamine is measured.

3 h at 60°C: free NCO = 1.2%

0.5 g of TEA is again added to the reaction medium, and then after a new interim, the free NCO functions are dosed:

3 h at 60°C: NCO 0.2%

After chilling, the product is in the form of a hard gum that may be crushed.

Tg = 24°C

Example 7

The operating mode is identical to Example 4, but by using the following product in place of the methyl-p-hydroxybenzoate:

ethyl-p-hydroxybenzoate: 88.9 g (0.529 mole)

After chilling, the product is in the form of a solid gum.

Tg = 18.8°C

Example 8

The operating mode is identical to Example 4, but by using the following product in place of the methyl-p-hydroxybenzoate:

butyl-p-hydroxybenzoate: 77.8 g (0.529 mole)

After chilling, the product is in the form of a vitreous liquid.

Tg = 5.5 °C

Example 9

/8

The operating mode is identical to Example 4, but by using the following product in place of the methyl-p-hydroxybenzoate:

isopropyl-p-hydroxybenzoate: 73.1 g (0.529 mole)

After chilling, the product is in the form of a solid gum.

Tg = 23°C

Example 10

Varnish formulation of the preceding product:

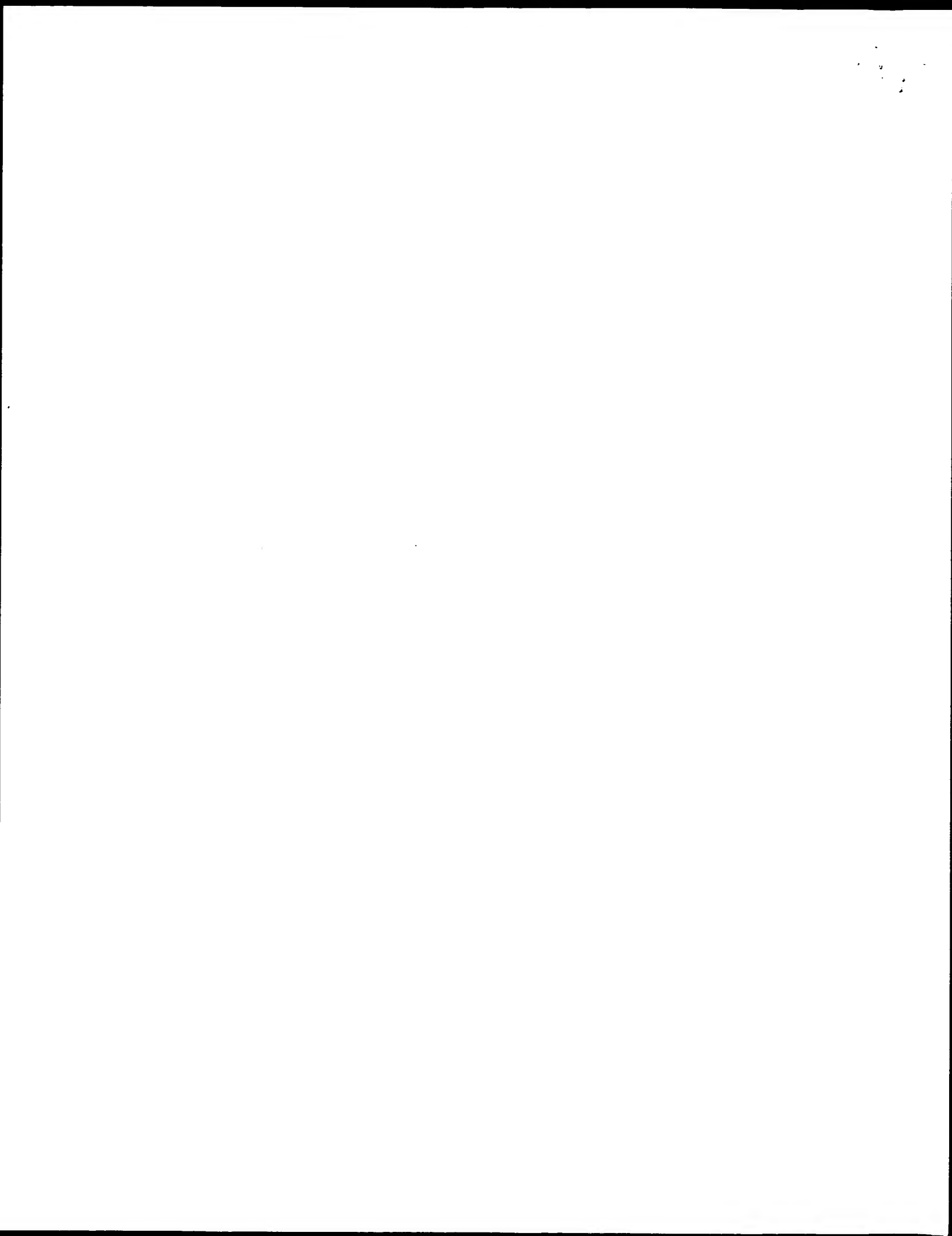
The intermediary product obtained (I) blocked Tolonate HDT methyl-p-hydroxybenzoate is formulated as follows: [sic]

- I = 38.3 g
- Johnson 587® = 61.7 g (% OH = 2.8%)

NCO/OH ratio = 1.1

The mixture of the two powders is crushed until a perfectly homogenous mixture is obtained with a granulometry of less than 50 µm.

A fraction of this powder is applied on a layer of 200 µm thickness on a steel plate and treated thermally at different temperatures for 30 minutes.



COOKING	30 minutes			
	Test Solvent (2)	Heat Severity (1)		
130°C	D	M		
140°C	D	M		
150°C	D	M		
160°C	I	VG		

The film obtained is described by its severity and its resistance to the solvent:

(1) VG = Very good; M = Mediocre

(2) Deposit of a drop of methyl ethyl ketone and observation of the film's deterioration:

D = the film degraded through the action of the solvent

I = the film is intact after the action of the solvent

Claims

1. A masked isocyanate, characterized by the fact that it may be obtained through condensation with an isocyanate, of a hydroxylated aromatic derivative on the nucleus and carrying a group that has a function chosen from among the carbonyl and nitrile functions, and where the apparent fusion point is at least equal to 30°C. /9

2. An isocyanate in accordance with Claim 1, characterized by the fact that said isocyanate is a polyisocyanate.

3. A masked isocyanate in accordance with Claims 1 and 2, characterized by the fact that said (poly)isocyanate stems from at least one elementary diisocyanate that is preferably at least partially aliphatic.

4. A masked isocyanate in accordance with Claims 1 to 3, characterized by the fact that said isocyanate is a compound of the biuret or trimer type with one or more elementary isocyanates (where at least it is favorable for one to be aliphatic).

5. A masked isocyanate in accordance with Claims 1 to 4, characterized by the fact that said hydroxylated aromatic derivative responds to formula (I)



where Ar is an aromatic remainder;

where R represents a hydrocarbonated substituent, in general alkyl;

where Z is chosen from among the nitrile functions and carbonyl groupings;

where Y is chosen from among the divalent groupings, favorably a simple link, -O-, -S-, NR'-, and -CR'R"-, with R' and R" being chosen from among the hydrocarbonated radicals, favorably alkyl, with 1 to 6 carbon atoms, favorably from 1 to 4, preferably methyl, and more preferably hydrogen; where n, m, and p are chosen from among the positive whole numbers and 0;

and where $n + m + p$ is at most equal to the number of substitutable vertices of Ar.

6. A masked isocyanate in accordance with Claim 5, characterized by the fact that p is equal to 1 and m is favorably equal to 2 at most.

7. A masked isocyanate in accordance with one of Claims 5 and 6, characterized by the fact that Z is chosen from among the groupings:

- alkoxy carbonyl;
- amide;

11
12
13
14

- alkoxycarbonyl with the condition that there is no hydrogen on a vicinal carbon of the carbonyl function.

8. A masked isocyanate in accordance with one of Claims 1 to 7, characterized by the fact that the hydroxyl function is not vicinal of one or of the Z function.

9. A masked isocyanate in accordance with one of Claims 5 to 7, characterized by the fact that the Ar is chosen from among the aromatic nuclei with six carbon or azote links.

10. A masked isocyanate compound in accordance with one of Claims 1 to 9, characterized by the fact that said hydroxylated aromatic derivative is a derivative of one of the para- or metahydroxybenzoic acids.

11. A masked isocyanate in accordance with one of Claims 1 to 9, characterized by the fact that said aromatic hydroxylated derivative is a derivative of the parahydroxybenzonitrile.

12. A masked isocyanate in accordance with one of Claims 1 to 11, characterized by the fact that its apparent fusion point is at least equal to 30°C.

13. A masked isocyanate in accordance with one of Claims 1 to 12 taken separately, characterized by the fact that its vitreous transition temperature is at least equal to 10°C.

14. A masked isocyanate in accordance with one of Claims 1 to 13, characterized by the fact that at least one azote of one of the isocyanate functions is linked to an sp^3 hybridization carbon.

15. A powder composition, particularly for coating, characterized by the fact that it consists in powder form of at least one of the

masked isocyanates in accordance with one of Claims 1 to 14.

16. A composition in accordance with Claim 15, characterized by /10 the fact that it moreover consists of a catalyst that at base is zinc or tin.

17. A composition in accordance with Claims 15 and 16, characterized by the fact that it moreover contains a polyol powder.

18. A composition in accordance with Claims 15 to 17, characterized by the fact that it moreover consists of a polyamide in the form of a powder.

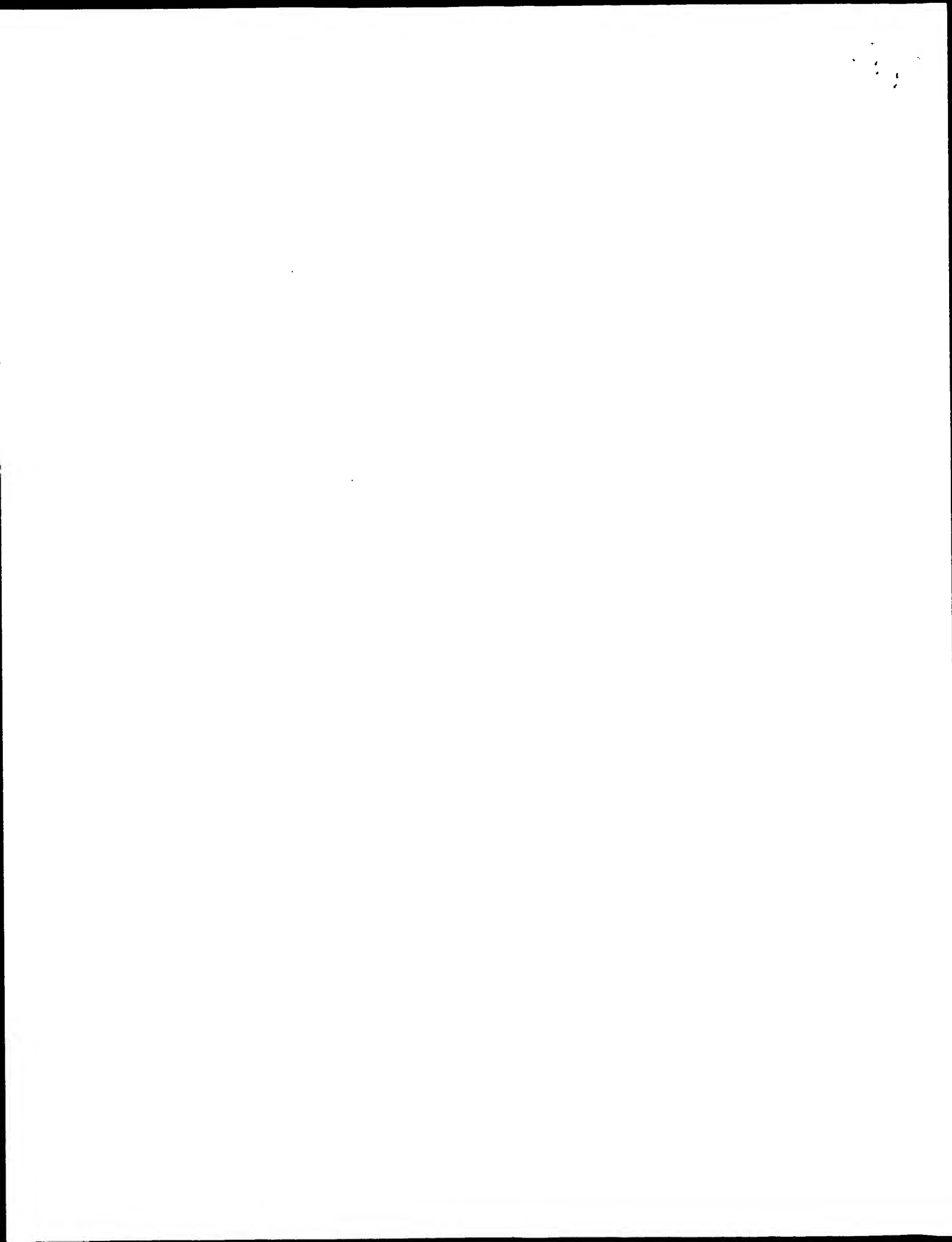
19. A composition in accordance with Claims 15 to 18, characterized by the fact that said masked isocyanates in accordance with one of Claims 1 to 14 constitute a population of independent particles.

20. A synthesis process of a masked isocyanate in accordance with Claims 1 to 14, characterized by the fact that it consists of placing said hydroxylated aromatic derivative in contact with said isocyanate, possibly in a solvent.

21. A process in accordance with Claim 20, characterized by the fact that it moreover consists of the precipitation stage of the isocyanate that is masked by adding an apolar solvent of the alkane or alkene type.

22. A process in accordance with Claim 21, characterized by the fact that the apolar solvent of the precipitation stage is an alkane of around C₄ to C₂₀.

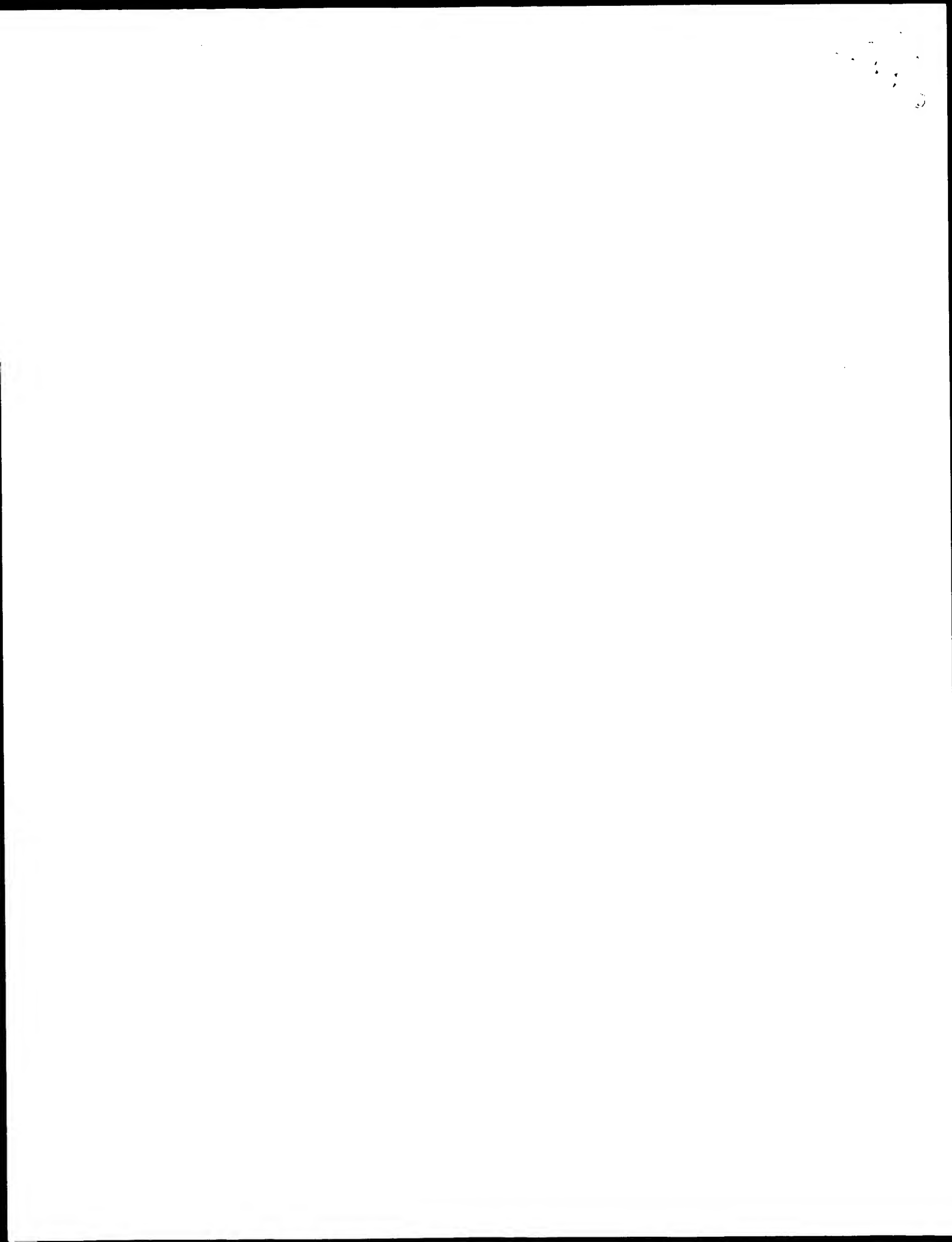
23. A process in accordance with one of Claims 19 to 21, characterized by the fact that said solvent is chosen in such a way that the isocyanate is soluble at a level of at least 50 g, favorably 100 g,



and preferably 200 g per liter.

24. A reticulation process of a powder, characterized by the fact that it consists of the introduction of a powder of a compound in accordance with Claims 1 to 14, and heated to a temperature of between 100°C and 250°C, favorably between 130°C and 200°C, and characterized by the fact that said composition consists of a polyol.

25. A coating material obtained from the powder in accordance with Claims 15 to 23.





Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 680 984 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **95400934.6**

(51) Int. Cl.⁶ : **C08G 18/80**

(22) Date de dépôt : **26.04.95**

(30) Priorité : **04.05.94 FR 9405436**

(43) Date de publication de la demande :
08.11.95 Bulletin 95/45

(84) Etats contractants désignés :
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(71) Demandeur : **RHONE-POULENC CHIMIE**
25, Quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

(72) Inventeur : **Ardaud, Pierre**
75, rue Châtelain
F-69110 Sainte-Foy-Les-Lyon (FR)
Inventeur : **Bernard, Jean-Marie**
Route du Large
Saint-Laurent d'Agnay, F-69440 Mornant (FR)

(74) Mandataire : **Ricalens, François**
RHONE-POULENC CHIMIE,
Direction de la Propriété Industrielle,
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

(54) **Isocyanates masqués au moyen de composés hydroxyaromatiques.**

(57) La présente invention a pour objet des isocyanates masqués, purs ou en mélange.
Ces isocyanates masqués se définissent en ce qu'ils sont issus de la condensation d'un dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau et portant une fonction choisie parmi les fonctions nitriles et de préférence carbonyles avec un isocyanate.
Application à la synthèse organique.

EP 0 680 984 A1

La présente invention a pour objet une nouvelle famille d'isocyanates masqués. Elle concerne plus particulièrement des isocyanates masqués au moyen de dérivés hydroxyaromatiques, et leur utilisation dans les techniques de revêtement au moyen de poudres.

Pour des raisons liées à la protection de l'environnement et à la sécurité du travail, on cherche à éliminer de plus en plus dans les techniques de revêtement, et notamment de peinture, l'utilisation des solvants.

Dans ce contexte, des techniques de revêtement au moyen de poudres se développent de plus en plus.

Les isocyanates masqués commencent à être utilisés mais leur emploi est limité par le peu de composés répondant aux exigences de la chimie des poudres.

Une première difficulté réside dans la difficulté à trouver des isocyanates ou mélanges d'isocyanates masqués qui restent sous forme de poudre dans les conditions de stockage usuelles, conditions qui peuvent varier beaucoup d'un endroit à un autre. Cela implique que ces composés aient un point de fusion et/ou de transition vitreuse (T_g) relativement élevé.

Les dérivés objet de la présente étude n'ont pas toujours un point de fusion franc, aussi dans ce cas détermine-t-on un point de fusion apparent soit au banc koffler soit à l'aide d'une méthode de type dite capillaire (par exemple point de fusion dit "de büchi").

Un point de transition vitreuse peut être mesuré par les techniques d'analyse thermique différentielle (ATD).

Il faut également que ces composés aient des points de transition vitreuse et des points de fusion suffisamment bas pour qu'ils puissent réagir dans les conditions d'utilisation des poudres.

Il faut en outre que les composés issus des réactions de réticulation ne soient délétères ni pour la santé humaine ou animale, ni pour l'environnement.

C'est pourquoi un des buts de la présente invention est de fournir une nouvelle famille d'isocyanates bloqués qui réponde aux contraintes évoquées ci-dessus.

Un autre but de la présente invention est de fournir des compositions utilisables dans le revêtement au moyen de poudres et qui contiennent des isocyanates bloqués.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé de synthèse des isocyanates répondant aux contraintes ci-dessus.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé d'utilisation des isocyanates masqués selon la présente invention et répondant aux contraintes ci-dessus.

Selon la présente invention, ces buts sont atteints au moyen d'isocyanates masqués, purs ou en mélange, et qui sont issus de la condensation d'un dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau et portant une fonction choisie parmi les fonctions nitriles et de préférence carbonyles avec un isocyanate.

Il convient de choisir parmi les membres de cette famille ceux pour lesquels il est possible de déterminer un point de fusion apparent, cette mesure étant réalisée à température ambiante (20°C). Ce point de fusion doit être au moins égale à 30°C (un chiffre significatif) avantageusement à 50°C .

Il est souhaitable que les produits ne mottent pas; donc on choisit des composés qui broyés, et stockés à l'ambiante présentent une granulométrie similaire à 24 heure d'intervalle.

Le caractère mottant est en général peu ou prou lié au point de transition vitreuse (T_g); ainsi les composés préférés sont ceux qui présentent un point de transition vitreuse (T_g) au moins égal à (10°C) (deux chiffres significatifs), avantageusement à 20°C (un chiffre significatif, de préférence deux), de préférence à 30°C (deux chiffres significatifs).

Le choix des alcoyles peut être important, notamment pour les hydroxybenzoates d'alcoyle, plus spécifiquement pour le para. Ainsi les esters dont la portion alcoyle est linéaire et de plus de deux carbones, sont, soit de point de fusion insuffisamment élevé, soit sont mellifluants en cristallisant seulement au bout d'une durée longue allant d'une semaine à plusieurs mois ce qui les rend difficile d'usage et donc ne sont pas préférés. Ainsi les esters de n-propyle de n-butyle et plus généralement des n-alcoyles sont d'usage difficiles. En outre les chaînes longues pour des raisons similaires sont aussi à éviter notamment celles dont le nombre de carbone est supérieur à 6.

Le cas de l'éthyle est intermédiaire et donne des résultats acceptables (mais seulement lorsque sa teneur en produit de départ est faible inférieur à 2 de préférence à 1 % au total (masse)) mais non excellents. L'isopropyle et surtout le méthyle sont préférés.

Les fonctions nitriles et de préférence carbonyles peuvent être liées au noyau soit par une simple liaison, soit par l'intermédiaire d'un chaînon lequel peut être chalcogène, azote ou phosphore porteur d'un hydrogène ou d'un substituant ou méthylène éventuellement substitué.

Compte tenu du fait que l'effet électroattracteur diminue ou disparaît par l'intercalation d'un chaînon entre le groupe électroattracteur et le noyau, la liaison directe entre le noyau et le groupe électroattracteur est préférée, à moins qu'il n'y ait déjà un groupe électroattracteur sur le noyau, ou à moins que celui-ci ne soit naturellement pauvre en électrons (par exemple hétérocycle à six chaînons).

Les chaînons chalcogènes ou uniquement porteur d'hydrogène ou et dans une moindre mesure de méthyle

sont préférés; les chaînons à base d'élément(s) de la deuxième ligne (ligne de l'oxygène) du tableau périodique des éléments sont préférés.

Selon la présente invention, l'isocyanate masqué, pur ou en mélange, est issu d'un polyisocyanate, c'est-à-dire possédant au moins deux fonctions isocyanates, avantageusement plus de deux, (possibilité de valeurs fractionnaires puisqu'il s'agit en général de mélange d'oligomères plus ou moins condensés) lequel est lui-même le plus souvent issu d'une précondensation ou d'une prépolymérisation de diisocyanate unitaire.

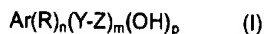
[ou élémentaire, c'est-à-dire que les fonctions isocyanates qu'il porte n'ont pas subi de condensation(s) avec lui-même (cas du biuret ou de polymérisation(s) (cas du dimère ou des trimères, notamment celui à cycle isocyanurique)], comme isocyanates élémentaires, on peut citer ceux qui sont formés de squelettes hydrocarbonés portant au moins deux fonctions isocyanates. Le squelette est souvent un radical aryle, un radical alcoyle (y compris aralcoyle) tel que les polyméthylènes (en général et de préférence hexaméthylène), ou celui de l'IPDI. Bien que cela aille sans dire, on peut mentionner que les squelettes peuvent être alcoyle(s) pour certains bouts et aryle(s) aux autres la masse atomique de ces isocyanates élémentaires est avantageusement inférieure à 300, de préférence à 200 (un chiffre significatif).

D'une manière générale les masses moléculaires moyennes des prépolymères ou des précondensats ci-dessus est au plus égale à 2000 (un chiffre significatif), plus couramment à 1000 (un chiffre significatif de préférence deux).

Ainsi, parmi les polyisocyanates utilisés pour l'invention, on peut citer ceux de type biuret et ceux dont la réaction de di- ou trimérisation a conduit à des cycles à quatre, cinq ou six chaînons. Parmi les cycles à six on peut citer les cycles isocyanuriques issus d'une homo- ou d'une hétéro-trimérisation de divers diisocyanates seuls, avec d'autre isocyanate(s) [mono-, di-, ou poly-isocyanate(s)] ou avec du gaz carbonique (ou bioxyde de carbone), dans ce cas on remplace un azote du cycle isocyanurique par un oxygène.

Les polyisocyanates préférés sont ceux qui présentent au moins une fonction isocyanate aliphatique. En d'autre terme au moins une fonction isocyanate masquée selon l'invention est reliée au squelette par l'intermédiaire d'un carbone de type sp^3 portant avantageusement un atome d'hydrogène de préférence deux.

Le dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau, servant à masquer la fonction isocyanate est avantageusement choisi parmi ceux de formule (I) :



où Ar est un reste aromatique sur lequel est greffé n substituants R, m fonctions polaires Z choisies parmi les nitriles et les groupements carbonyles, et p fonctions hydroxyles.

où n, m et p sont choisis parmi les entiers positifs et zéro.

Les valeurs de n, m et p sont telles que la somme $n + m + p$ soit au plus égale au nombre de sommets substituables, avantageusement p est au plus égal à 2, de préférence il est égal à 1.

avantageusement m est au plus égal à deux, de préférence m est égal à 1.

avantageusement n est au plus égal à 3 de préférence choisi parmi zéro, un, et deux, plus préférentiellement égal à zéro.

R représente des substituants indifférents pour la réaction de masquage et en général correspond à des chaînes hydrocarbonées, le plus souvent des chaînes alcoyles au sens étymologique du terme, à savoir un alcool auquel on a enlevé sa fonction hydroxyle.

Deux substituants vicinaux R peuvent être reliés entre eux pour former un cycle, qui peut être aromatique par exemple.

Z est avantageusement choisi parmi les groupements présentant une fonction carbonyle. Parmi ces fonctions, il convient de citer les fonctions alcoxycarbonyles (ou en d'autres termes les fonctions esters), la fonction amide, la fonction cétone avec la condition préférentielle qu'il n'y ait pas d'hydrogène acide (en d'autres termes la fonction n'est avantageusement pas porteuse d'hydrogène ou si elle en porte le pK_a correspondant est au moins égal à environ 20 (un chiffre significatif de préférence deux) plus préférentiellement au moins égal à environ 25) en a de la fonction carbonyle (ester, cétone ou amide). ainsi les amides (y compris lactame, voire urée) préférés sont avantageusement substitués de préférence suffisamment pour qu'il n'y ait pas d'hydrogène sur l'azote de la fonction amide ou de manière qu'il n'y ait pas d'hydrogène réactif.

où Y est choisi parmi les groupements divalents avantageusement -O-, -S-, NR' -, $-CR'R''$ - avec R' et R'' choisis parmi les radicaux hydrocarbonés, avantageusement alcoyle, de 1 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 4, de préférence méthyle, plus préférentiellement hydrogène et de préférence Y représente une liaison simple.

Il est préférable que la ou les fonctions polaires Z (en général choisies parmi la fonction nitrile et/ou les fonctions carbonyles) ne soient pas vicinales du groupe Z comme par exemple dans l'acide salicylique.

Le reste aromatique Ar est constitué d'un ou plusieurs noyaux avantageusement condensés, hétéro- ou homocycliques. Il est préférable que Ar ne comporte pas plus de deux noyaux, et de préférence pas plus d'un noyau.

Le reste aromatique Ar peut être constitué d'un ou plusieurs noyaux hétéro- ou homocycliques. le plus souvent homocyclique en raison de leur facilité d'accès. Il convient toutefois de souligner l'intérêt des hétérocycles à 6 chaînons qui présente une température de libération très inférieure à celle des homocycles correspondant. Il est souhaitable que le nombre total de carbones du dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau soit au plus

égal à 20, de préférence à 10 (un chiffre significatif).
Ce noyau est avantageusement à 6 chaînons, les chaînons étant constitués de carbone ou d'azote avec le nombre de substituants nécessaire à la valence de ces atomes.

Parmi les acides dont les dérivés donnent les résultats les plus satisfaisants, il convient de citer les acides greffés sur un noyau benzénique. Ainsi, les acides métahydroxy- ou parahydroxybenzoïques et surtout leurs esters donnent de bons résultats.

Comme cela a déjà été mentionné, selon la présente invention, il est préférable que le point de fusion du composé ou du mélange de composés obtenu présente un point de fusion apparent au moins égal à 30°C de préférence 50°C.

Il est également préférable que la température de transition vitreuse soit au moins égale à 20°C avantageusement à 40°C.

Il est préférable de choisir les composés selon la présente invention de manière qu'ils réagissent complètement avec un alcool primaire à 250°C en moins d'une demi-heure. On considère que la réaction est complète si elle est réalisée à 90 % ou plus.

Les isocyanates pour lesquels l'invention est la plus intéressante sont ceux dont l'atome d'azote est lié à un carbone d'hybridation sp^3 et plus particulièrement aux isocyanates aliphatiques, et notamment aux polyméthylènes diisocyanates et leurs différents dérivés de condensation (biuret, etc....) et de di et de "trimérisation". Selon la présente invention, Il est souhaitable et parfois nécessaire que le pourcentage de fonction isocyanate libre résiduelle soit au plus égal à 5 %, avantageusement à 3 %, de préférence à 1 %. les points de fusion ou de transition vitreuse les plus élevés sont obtenus avec des pourcentages ne dépassant pas 0,5 %. les teneurs en dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau sont également avantageusement faible c'est-à-dire au plus égal à 5 %, avantageusement à 3 %, de préférence à 1 %.

Comme cela a été mentionné au début de la présente description, la présente invention vise également des compositions de poudres qui comportent un polyisocyanate masqué ou un mélange de polyisocyanates masqués, selon la présente invention.

Dans la présente description, les caractéristiques de granulométrie font souvent référence à des notations du type d_n où n est un nombre de 1 à 99, cette notation est bien connue dans de nombreux domaines techniques, mais est un peu plus rare en chimie, aussi peut-il être utile d'en rappeler la signification. Cette notation représente la taille de particule telle que n % (en poids, ou plus exactement en masse, puisque le poids n'est pas une quantité de matière mais une force) des particules soit inférieur ou égal à la dite taille.

Dans les compositions de poudre selon cette mise en oeuvre, les isocyanates masqués selon la présente invention, constituent avantageusement une population (avantageusement distincte de celle des coréactifs) de particules dont le d_{90} est au plus égal à 200 microns, avantageusement à 100 microns, de préférence à 50 microns. cette population de particules présente un d_{10} au moins égal à 1 microns, avantageusement à 5 microns, de préférence à 10 microns.

Les compositions des poudres comportent avantageusement au moins un polyol (au moins diol) ou, dans certains cas, des polyamines. on peut également avoir des composés polyfonctionnels présentant au moins deux fonctions choisies parmi les fonctions amines ou -ols (phénols ou de préférence alcools) les composés ci-dessus peuvent présenter en outre d'autre fonctions (par exemple fonction acide telle que carboxylique ou sulfonique) à condition que ces fonctions n'empêchent pas la condensation ou la réticulation.

Ces polyols ou polyamines forment également elles-mêmes des poudres et répondent aux mêmes contraintes de point de fusion et de température de transition vitreuse que celles évoquées précédemment. Il est préférable que le point de fusion des compositions selon la présente invention présente un point de fusion au moins égal à 50°C, il est même souhaitable que les température de ramollissement soit telle qu'il n'y ait pas frittage de la poudre à une température d'au moins 50°C.

Il est également préférable que leur température de transition vitreuse soit au moins égale à 40°C.

Avantageusement les compositions de poudres comportent également au moins un catalyseur, en général et de préférence des catalyseurs à base d'étain ou de zinc.

Le cas échéant elles comportent des additifs usuels en la matière, tels que des charges, des pigments (TiO_2 ...) des additifs d'amélioration des propriétés physiques (tension superficielle, résistance au vieillissement, à la lumière, facilité de mise en oeuvre...)

Selon la présente invention, un procédé de synthèse consiste à mettre en contact dans un solvant l'isocyanate libre, ou partiellement libre, avec le composé hydroxyaromatique, c'est-à-dire le composé de type phénolique. Lorsque les composés selon l'invention et leur précurseurs sont stables dans les conditions ci-après, on peut

réaliser la synthèse sans solvant mais à l'état fondu. Le produit final est alors refroidi, par exemple en fabriquant des écailles, qui peuvent être obtenues par le refroidissement brutal occasionné en versant le mélange réactionnel sur une paroi froide. Les écailles obtenues peuvent être broyées.

Il est important pour obtenir de bons (c'est-à-dire de faibles) pourcentages de fonction isocyanate libre résiduelle, d'introduire le dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau en quantité très proche de la stoechiométrie.

Il est préférable d'être en excès stoechiométrique léger (de 0,5 à 2%, de préférence au plus 1 %).

Il est également préférable d'ajouter un catalyseur de condensation des isocyanates sur des fonctions -ol; Ces catalyseurs de condensation sont souvent à base d'étain ou d'amine tertiaire.

la température de fin de condensation est avantageusement au plus égale à 100°C (un chiffre significatif de préférence deux) de préférence à 80°C et avantageusement au moins égale 50°C, de préférence à 60°C. En effet si l'on chauffe trop, le pourcentage d'isocyanate libre risque d'être trop élevé.

Lorsqu'il y a solvant, il est de préférence choisi de manière à être suffisamment polaire pour dissoudre au moins 50, de préférence au moins 100, préférentiellement au moins 200 grammes par litre, de l'isocyanate initial.

Une fois la réaction terminée, il convient de précipiter le produit final, soit selon une technique classique de cristallisation, et plus préférentiellement par addition d'un composé précipitant suffisamment peu polaire pour provoquer la précipitation sans qu'il y ait nécessairement cristallisation.

Le composé précipitant est bien évidemment un composé de type volatil, et le plus souvent des composés type mélange d'hydrocarbures légers du type éther de pétrole ou du type hexane ou heptane. on peut également utiliser, seuls ou en mélange, les éthers d'alcool léger (c'est à dire les alcools comportant au plus six atomes de carbone de préférence 4).

Généralement, on utilise des composés du type alcane ou alcène dont le nombre de carbones est inférieur à 20 et supérieur à 4.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

25 Exemple 1

Synthèse du Tolonate HDT bloqué p-Hydroxy benzoate de méthyle :

Dans un réacteur de 500 ml charger :

30 - trimère de l'hexaméthylène diisocyanate vendu sous la marque Tolonate HDT® = 54,2 g (indice NCO = 22,1 %)

- Solvesso 100® = 25g.

Sous agitation et à température ambiante, ajouter en plusieurs fois.

- p-Hydroxy benzoate de méthyle = 47,6 g (0,31 mole).

35 La masse réactionnelle est chauffée jusqu'à 60°C et maintenue à cette température jusqu'à disparition des fonctions NCO.

Après refroidissement, le produit désiré (polyisocyanate bloqué) précipite. Il est réduit en poudre et lavé au moyen de n-hexane

- n Hexane = 41,2 g.

40 La masse réactionnelle est filtrée, le solide obtenu lavé par plusieurs fractions d'hexane puis broyé et séché à nouveau.

- masse obtenue = 95,7 g

- point de fusion = 85°C.

RMN on remarque 3 pics à

45 7,8. ppm (hydrogène porté par l'azote du carbamate)

7,9. ppm (hydrogène aromatique en ortho de la fonction ester carbamique)

7,10 ppm (hydrogène aromatique en ortho de la fonction carbonyle)

Exemple 2

50

Formulation vernis du produit précédent :

Le produit intermédiaire obtenu (I) est formulé de la façon suivante :

- I=6,0g

55 - Desmophen 690® = 14,0 g (% OH = 2 %)

Soit un rapport NCO/OH = 1

Le mélange des deux poudres est broyé jusqu'à obtenir un mélange parfaitement homogène d'une granulométrie inférieure à 50 µm.

Une fraction de cette poudre est appliquée en couche d'épaisseur 300 μm sur plaque acier et traitée thermiquement à différentes températures pendant 30 ou 60 minutes.

CUISSON	30 minutes		60 minutes	
	Test Solvant (2)	Dureté à chaud (1)	Test solvant (2)	Dureté à chaud (1)
130°C	D	M	D	M
160°C	D	M	D	M
190°C	D	M	I	TB
200°C	I	TB	I	TB

Le film obtenu est qualifié par sa dureté et sa résistance au solvant :

(1) TB = Très bonne : M = Médiocre

(2) Dépôt d'une goutte de Méthyl - Ethyl Cétone et observation de la détérioration du film,

D = le film est dégradé par l'action du solvant

I = le film est intact après action du solvant

Mode Opératoire :

Exemple 3

Introduire dans un réacteur les produits suivants :

- Tolonate HDT® : 100 grs (0.529 mole NCO)

Ajouter

- p Hydroxy benzoate de Méthyle: 81.3 grs (0.529 mole)

Chauffer sous agitation jusqu'à obtenir la fusion de l'agent bloquant vers 85 °C, vers 100 °C le milieu est totalement limpide et incolore.

Chauffer à 120 °C et maintenir 1 h à cette température.

Après refroidissement, le produit se présente sous la forme d'une gomme dure légèrement collante

Tg = 8 °C

on détermine par dosage à la dibutylamine la teneur en fonction NCO libre est d'environ 10 %

Exemple 4

Introduire dans un réacteur les produits suivants :

- Tolonate HDT® : 100 grs (0.529 mole NCO)

Ajouter

- p Hydroxy benzoate de Méthyle: 81.3 grs (0.529 mole)

- Triéthyl amine (TEA): 0.2 grs

Chauffer sous agitation jusqu'à obtenir la fusion de l'agent bloquant vers 85 °C, vers 100 °C le milieu est totalement limpide et incolore.

Après maintien à 100 °C, on mesure par dosage à la dibutyl-amine la teneur en fonctions NCO libres.

5	1 h à 100°C:	NCO libres=	6.2 %
	2 h à 100 °C:	NCO	5.6 %
	5 h à 100 °C:	NCO	5.6 %

Exemple5

10

Introduire dans un réacteur les produits suivants :

- Tolonate HDT ® :100 grs (0.529 mole NCO)

Ajouter

- p Hydroxy benzoate de Méthyle: 81.3 grs (0.529 mole)

15

- Triéthyl amine (TEA): 0.2 grs

Chauffer sous agitation jusqu'à obtenir la fusion de l'agent bloquant vers 85 °C, vers 100 °C le milieu est totalement limpide et incolore.

La masse réactionnelle est ensuite refroidie progressivement à 60 °C puis maintenue à cette température .

On mesure par dosage à la dibutyl-amine la teneur en fonctions NCO libres.

20	30 min à 60 °C:	NCO libres=	3.1 %
	1 h à 60 °C:	NCO	2.6 %
	4 h à 60°C :	NCO	2.6%

Exemple6

25

Introduire dans un réacteur les produits suivants :

- Tolonate HDT ® :100 grs (0.529 mole NCO)

Ajouter

- p Hydroxy benzoate de Méthyle: 81.3 grs (0.529 mole)

30

- Triéthyl amine (TEA): 0.5 grs

Chauffer sous agitation jusqu'à obtenir la fusion de l'agent bloquant vers 85 °C, vers 100 °C le milieu est totalement limpide et incolore.

La masse réactionnelle est ensuite refroidie progressivement à 60 °C puis maintenue à cette température .

On mesure par dosage à la dibutyl-amine la teneur en fonctions NCO libres.

35	3 h à 60 °C:	NCO libres=	1.2 %
----	--------------	-------------	-------

On rajoute dans le milieu réactionnel à nouveau 0.5 g de TEA puis après un nouveau maintien, on dose les fonctions NCO libres :

	3 h à 60 °C:	NCO	0.2 %
--	--------------	-----	-------

Après refroidissement, le produit se présente sous la forme d'une gomme dure qui peut être broyée.

40

Tg = 24 °C

Exemple 7

Mode opératoire identique à l'exemple 4 mais en utilisant à la place du p Hydroxybenzoate de méthyle, le produit suivant :

45

p-Hydroxybenzoate d'Ethyle: 88.9 g (0.529 mole)

Après refroidissement, le produit se présente sous la forme d'une gomme solide

Tg = 18.8 °C

50

Exemple8

Mode opératoire identique à l'exemple 4 mais en utilisant à la place du p Hydroxybenzoate de méthyle, le produit suivant :

p-Hydroxybenzoate de Butyle: 77.8 g (0.529 mole)

55

Après refroidissement, le produit se présente sous la forme d'une liquide vitreux.

Tg = 5.5 °C

Exemple 9

Mode opératoire identique à l'exemple 4 mais en utilisant à la place du p Hydroxybenzoate de méthyle, le produit suivant :

5 p-Hydroxybenzoate d'Isopropyle: 73.1 g (0.529 mole)

Après refroidissement, le produit se présente sous la forme d'une gomme solide.

T_g = 23 °C

Exemple 10

10

Formulation vernis du produit précédent :

Le produit intermédiaire obtenu (I) Tolonate HDT bloqué p-Hydroxy benzoate de Méthyle est formulé de la façon suivante :

15

- I = 38.3 g

- Johnson 587 ® = 61.7 g (% OH = 2.8 %)

Soit un rapport NCO/OH = 1.1

Le mélange des deux poudres est broyé jusqu'à obtenir un mélange parfaitement homogène d'une granulométrie inférieure à 50 µm.

20

Une fraction de cette poudre est appliquée en couche d'épaisseur 200 µm sur plaque acier et traitée thermiquement à différentes températures pendant 30 minutes.

25

30

35

CUISSON	30 minutes			
	Test Solvant (2)	Dureté à chaud (1)		
130°C	D	M		
140°C	D	M		
150°C	D	M		
160°C	I	TB		

40

Le film obtenu est qualifié par sa dureté et sa résistance au solvant :

(1) TB = Très bonne : M = Médiocre

45

(2) Dépôt d'une goutte de Méthyl - Ethyl Cétone et observation de la détérioration du film,

50

D = le film est dégradé par l'action du solvant

I = le film est intact après action du solvant

55

Revendications

1. Isocyanate masqué, caractérisé par le fait qu'il peut être obtenu par la condensation avec un isocyanate,

d'un dérivé aromatique hydroxylé sur le noyau et portant un groupe présentant une fonction choisie parmi les fonctions carbonyles et nitriles et dont le point de fusion apparent est au moins égal à 30°C..

2. Isocyanate selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le dit isocyanate est un polyisocyanate.
3. Isocyanate masqué selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que ledit (poly)isocyanate est issu d'au moins un diisocyanate élémentaire, de préférence au moins partiellement aliphatique.
4. Isocyanate masqué selon les revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que ledit isocyanate est un composé de type biuret ou trimère d'un ou plusieurs isocyanate élémentaire (dont un au moins est avantageusement aliphatique).
5. Isocyanate masqué selon les revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que ledit dérivé aromatique hydroxylé répond à la formule (I)

$$\text{Ar(R)}_n(\text{Y-Z})_m(\text{OH})_p \quad (\text{I})$$
 où Ar est un reste aromatique ;
 où R représente un substituant hydrocarboné, en général alcoyle ;
 où Z est choisi parmi les fonctions nitriles et groupements carbonyles ;
 où Y est choisi parmi les groupements divalents, avantageusement une liaison simple, -O-, -S-, NR'-, -CR'R"- avec R' et R" choisi parmi les radicaux hydrocarbonés, avantageusement alcoyle, de 1 à 6 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 4, de préférence méthyle, plus préférentiellement hydrogène ;
 où n, m et p sont choisis parmi les entiers positifs et zéro ;
 et où $n + m + p$ est au plus égal au nombre de sommets substituables de Ar.
6. Isocyanate masqué selon la revendication 5, caractérisé par le fait que p est égal à 1 et que m est avantageusement au plus égal à 2.
7. Isocyanate masqué selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisé par le fait que Z est choisi parmi les groupements :
 - alcoxycarbonyle ;
 - amide ;
 - alcoylcarbonyle avec la condition qu'il n'y ait pas d'hydrogène sur un carbone vicinal de la fonction carbonyle.
8. Isocyanate masqué selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que la fonction hydroxyle n'est pas vicinale d'une ou de la fonction Z.
9. Isocyanate masqué selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé par le fait que Ar est choisi parmi les noyaux aromatiques à six chaînons carbone ou azote.
10. Composé isocyanate masqué selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que ledit dérivé aromatique hydroxylé est un dérivé de l'un des acides para- ou métahydroxybenzoïque.
11. Isocyanate masqué selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que ledit dérivé hydroxylé aromatique est un dérivé du parahydroxybezonnitrile.
12. Isocyanate masqué selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que son point de fusion apparent est au moins égal à 30°C.
13. Isocyanate masqué selon l'une des revendications 1 à 12 prise séparément, caractérisé par le fait que sa température de transition vitreuse est au moins égale à 10°C.
14. Isocyanate masqué selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé par le fait qu'au moins un azote d'une des fonctions isocyanates est lié à un carbone d'hybridation sp^3 .
15. Composition de poudres, notamment pour revêtement, caractérisée par le fait qu'elle comporte, sous forme d'une poudre, au moins un des isocyanates masqués selon l'une des revendications 1 à 14.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'elle comporte en outre un catalyseur à base de zinc ou d'étain.
- 5 17. Composition selon les revendications 15 et 16, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre une poudre de polyol.
18. Composition selon les revendications 15 à 17, caractérisée par le fait qu'elle comporte en outre un polyamide sous forme de poudre.
- 10 19. composition selon les revendications 15 à 18 caractérise par le fait que ledit isocyanates masqués selon l'une des revendications 1 à 14, constitue une population de particules indépendante .
20. Procédé de synthèse d'un isocyanate masqué selon les revendications 1 à 14, caractérisé par le fait qu'il comporte la mise en contact dudit dérivé aromatique hydroxylé avec ledit isocyanate éventuellement dans
15 un solvant.
21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait qu'il comporte en outre l'étape de précipitation de l'isocyanate masqué au moyen de l'addition d'un solvant apolaire de type alcane ou alcène.
- 20 22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé par le fait que le solvant apolaire de l'étape de précipitation est un alcane de C₄ à C₂₀ environ.
23. Procédé selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisé par le fait que ledit solvant est choisi de manière à ce que l'isocyanate soit soluble à hauteur d'au moins 50 grammes, avantageusement 100 grammes, de préférence 200 grammes par litre.
25
24. Procédé de réticulation d'une poudre, caractérisé par le fait qu'il comporte l'introduction d'une poudre d'un composé selon les revendications 1 à 14, et à la chauffer à une température comprise entre 100°C et 250 C, avantageusement entre 130 et 200°C, et caractérisé par le fait que ladite composition comporte
30 un polyol.
25. Revêtement obtenu à partir de poudre selon les revendications 15 à 23

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 95 40 0934

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	FR-A-2 266 725 (NIPPON ESTER) * page 1, ligne 28 - page 8, ligne 28; revendications *	1-10	C08G18/80
X	EP-A-0 562 394 (BAYER) * page 6, colonne 9, ligne 49 - colonne 10, ligne 14; revendication 1 *	1	
X	EP-A-0 214 495 (MITSUBISHI KASEI VINYL) * colonne 12, ligne 48 - colonne 15, ligne 43; revendications 1-15; exemples 45-48 *	1	
X	FR-A-2 370 764 (THIOKOL) * page 3, ligne 33 - page 7, ligne 23; revendications *	1	
X	US-A-3 317 463 (SCHONFELD ET AL) * colonne 2, ligne 4 - colonne 3, ligne 42; revendications *	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C08G
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		18 Août 1995	Bourgonje, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1500 01.91 (P04C02)

